

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-22119

(P2001-22119A)

(43) 公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テームコード (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 4	G 0 3 G 9/08	3 7 4
	3 7 5		3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-182502(P2000-182502)

(22) 出願日 平成12年6月19日 (2000.6.19)

(31) 優先権主張番号 09/344860

(32) 優先日 平成11年6月28日 (1999.6.28)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000798

ゼロックス コーポレーション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 06904-1600 コネティ

カット州・スタンフォード・ロング リッ

チ ロード・800

(72) 発明者 マイケル ジェイ ダガン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェブ

スター フライアー タック レーン

899

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー組成物および現像剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 電荷抜け、緩慢混合のないトナー組成物及び現像剤組成物を製造する。

【解決手段】 樹脂と、着色剤と、2種の被覆シリカおよび被覆金属酸化物からなる表面添加剤混合物と、からなるトナーである。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂と、着色剤と、2種の被覆シリカおよび被覆金属酸化物からなる表面添加剤混合物と、からなることを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記2種の被覆シリカは、第1の被覆シリカと第2の被覆シリカを含み、

前記第1の被覆シリカは、アルキルシランおよびアミノアルキルシランの被膜を含むと共に一次粒子サイズが約25ナノメートル〜約55ナノメートルで凝集サイズが約225ナノメートル〜約400ナノメートルであり、前記金属酸化物は、二酸化チタンであることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 結合剤と、着色剤と、少なくとも2種の被覆シリカおよび被覆金属酸化物からなる表面添加剤混合物と、からなることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広くは、トナー組成物および現像剤組成物に関し、更に詳しくは、本発明は、正または負に帯電したトナー組成物または被覆シリカと二酸化チタンなどの被覆金属酸化物との混合物である表面添加剤を含有するトナー粒子に関し、なお更に詳しくは、本発明は、1つのシリカが通常は負に帯電しているシリカであり、第2のシリカがH2O50EPなどの（キャリアに対して）正に帯電しているシリカである2種の被覆シリカおよび金属酸化物からなる表面添加剤を有するトナーに関する。特に被覆シリカと二酸化チタンなどの被覆金属酸化物との比値が前もって選択される。本発明のトナーによって、好ましくない画像バックグラウンド問題の最小化または排除、緩慢混合帯電およびトナー電荷抜け（charge thru）問題の回避、安定で優れた摩擦電荷特性、相対湿度に対する、特に約20〜約80重量%の相対湿度に対する低下した感応性、優れたトナー流れ、例えば、知られているファラデーケージ法によって測定して約-15〜約-80マイクロクーロン/グラムなどの許容できる摩擦電荷値などの多くの利点が可能になり、トナーは優れた解像度および優れた色強度を有する現像された画像の製作を可能にする。前述したトナー組成物は、例えば、カーボンブラック、磁鉄鉱またはそれらの混合物、シアン、マゼンタ、イエロー、ブルー、グリーン、レッド、オレンジ、バイオレットまたはブラウン成分あるいはそれらの混合成分からなる染料または顔料などの着色剤を含有することが可能であり、よってブラック画像および/または着色画像の現像および製作に対応している。実施の形態において、本トナーは、キャリアまたはキャリア粒子を回避する二成分現像と単一成分現像および二成分現像と単一成分現像の両方の態様を含むハイブリッド現像システムのために選択することができる。

【0002】ワッカー（Wacker Chemie）

からH2O50EPとして入手できるアミノ官能性オルガノポリシロキサン処理二酸化珪素およびタイカ・コーポレーション（Tayca Corporation）からSMT5103として入手できるデシルシラン処理二酸化チタンまたは被覆二酸化チタンは表面添加剤として好ましい。更に詳しくは、第1のシリカの例は、好ましくは一次粒子サイズが約30ナノメートルで凝集サイズが約350ナノメートルであるデグッサ/日本アエロジル（DeGussa/Nippon Aerosil Corporation）から購入される相対的に負に帯電しているシリカであるNA50HS、あるいはヘキサメチルジシラゼンとアミノプロピルトリエトキシシランとの混合物で被覆されたヒュームドシリカである。第1のシリカのもう一つの例は、ヒュームドシリカ、例えば、一次粒子サイズが約30ナノメートルで凝集サイズが約300ナノメートルであると共にデシルシランで被覆された二酸化珪素コアL90からなるキャボット（Cabot Corporation）から購入される相対的に負に帯電しているシリカであるDTMSである。金属酸化物の例は、一次粒子サイズが約25〜約55ナノメートルで比表面積が約30〜約50m<sup>2</sup>/gであるとと共にデシルシランで表面処理または表面被覆されたタイカ・コーポレーション（Tayca Corporation）から購入されるSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500Bである。第2のシリカの例は、ポリジメチルシロキサン単位またはセグメントおよび高疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合したアミノ官能基/アンモニウム官能基を有すると共に、被覆シリカが約1.0±約2.0m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する相対的に正に帯電しているシリカであるH2O50EPシリカ（非粒状）（ワッカー（Wacker Chemie）から購入される）である。被膜形成用の添加剤の例は、フェロ・コーポレーション（Ferro Corporation）から購入されるステアリン酸亜鉛などの脂肪酸の金属塩である。

【0003】本発明のトナー組成物および現像剤組成物は、カラーディジタルプロセスを含む電子写真画像形成および印刷プロセス、特にゼログラフィー画像形成および印刷プロセス、およびマルチシステム装置および機械のために選択することができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】電荷抜け、緩慢混合のないトナー組成物及び現像剤組成物を得る。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のもう一つの特徴において、電荷分光器で測定して高速トナー混合を可能にするトナー表面添加剤が提供される。

【0006】本発明のもう一つの特徴において、電荷分光器で測定してトナー単峰電荷分布を可能にする表面添加剤である、好ましくは2種の被覆シリカおよびチタン

3

などの被覆金属酸化物の混合物を有するトナーも提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のなお更なる特徴において、相対湿度に対して、相対湿度試験チャンバ内で測定して約60〜約80°F（約15〜約27℃）の温度で、例えば20〜約80重量%の相対湿度に対して低下した感応性、電荷分光器で測定して約5秒〜約60秒、例えば、好ましくは約15秒未満、更に好ましくは約1秒〜約14秒の必要な混合特性を有する正に帯電したトナー組成物、および約−20〜約−70マイクロクーロン/グラムの許容できる高度で安定な摩擦電荷特性が提供される。

【0008】本発明の態様は、樹脂と、着色剤と、被覆金属酸化物と少なくとも2種の被覆シリカの表面添加剤との混合物と、からなるトナーであって、第1のシリカが、例えば、約25ナノメートル〜約55ナノメートル、約5〜約60ナノメートル、好ましくは約25ナノメートルの一次粒子サイズおよび約225ナノメートル〜約400ナノメートルの凝集サイズを有し、第2のシリカが、例えば、約5〜約60、好ましくは約25、約5ナノメートル〜約25ナノメートルの一次粒子サイズおよび約225ナノメートル〜約400ナノメートルの凝集サイズを有し、被覆金属酸化物対第2の被覆シリカの比が約20:80〜98:2、約65:35〜約95:5、約98:2〜40:60、98:2〜60:40、95:5〜70:3、最も好ましくは約95:5〜85:15であるトナー、例として第1のシリカ被膜が約1.0重量%〜約2.5重量%のアルキルアルコキシシランおよび約0.10重量%〜約5.0重量%のアミノアルキルアルコキシシランの混合物から形成されているトナー、第2のシリカ被膜がオルガノポリシロキサンから形成されているトナー、金属酸化物、金属塩、脂肪酸の金属塩またはそれらの混合物の表面添加剤をさらに含有するトナー、前記樹脂がポリエステルであるトナー、前記樹脂がプロポキシ化ビスフェノールAとジカルボン酸の縮合により生成するポリエステルであるトナー、前記樹脂がプロポキシ化ビスフェノールAとフマル酸の縮合により生成するポリエステルとプロポキシ化ビスフェノールAとフマル酸の縮合により生成するゲル化ポリエステルとの混合物からなるトナー、前記着色剤がカーボンブラック、磁鉄鉱またはそれらの混合物、シアン、マゼンタ、イエロー、ブルー、グリーン、レッド、オレンジ、バイオレットまたはブラウンあるいはそれらの混合物であるトナー、第1のシリカがデシルシラン、あるいはアルキルシランとアミノアルキルシランとの混合物で被覆されているトナー、アルキルが約1〜約25個の炭素原子を含むトナー、アルキルがブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルまたはステアリルであるトナーに関する。

(3)

4

【0009】さらに、本発明の態様は、シリカが（1）アルキルシランと（2）アミノアルキルシランとのポリマー混合物で被覆されているトナー、チタニアまたは二酸化チタンがアルキルシランで被覆されているトナー、チタニアがデシルシランで被覆されているトナー、第1のシリカが約5重量%〜約25重量%のアルキルトリアルコキシシランと約0.05重量%〜約5.0重量%のアミノアルキルトリアルコキシシランとの投入供給（input feed）混合物で被覆されているトナー、アルキルが1〜25個の炭素原子を含むトナー、シリカが約5重量%〜約25重量%のデシルトリアルコキシシランと任意に約0.15重量%〜約0.50重量%のアミノアルキルトリアルコキシシランとの投入供給混合物で被覆されているトナー、第1のシリカが約25ナノメートル〜約55ナノメートルの一次粒子サイズを有し、第1のシリカの被膜が二酸化珪素のコア上に存在するトナー、第2のシリカが約5ナノメートル〜約25ナノメートルの一次粒子サイズを有し、第2のシリカの被膜が二酸化珪素のコア上に存在するトナー、前記着色剤が顔料または染料であるトナー、第1のシリカが約25ナノメートル〜約55ナノメートルの一次粒子サイズを有し、第2のシリカが約5ナノメートル〜約25ナノメートルの一次粒子サイズを有するトナー、第1のシリカが約225ナノメートル〜約400ナノメートルの凝集サイズを有するトナー、あるいは第1のシリカが約300ナノメートル〜約375ナノメートルの凝集サイズを有し、第2のシリカが約225ナノメートル〜約400ナノメートルの凝集サイズを有するトナー、あるいは第2のシリカが約3.00ナノメートル〜約3.75ナノメートルの凝集サイズを有するトナー、第1の被覆シリカが約1重量%〜約10重量%の量で存在するトナー、第1の被覆シリカが約3重量%〜約8重量%の量で存在するトナー、第2の被覆シリカが約0.1重量%〜約3重量%の量で存在するトナー、第2の被覆シリカが約0.1重量%〜約1.0重量%の量で存在するトナー、チタニアが約1重量%〜約5重量%の量で存在するトナー、あるいはチタニアが約1.0重量%〜約4.0重量%の量で存在するトナー、脂肪酸の金属塩がステアリン酸亜鉛であると共に約0.10重量%〜約0.80重量%の量で存在するトナーに関する。

【0010】さらに、本発明の態様は、摩擦電荷が約−15〜約−80であるトナー、あるいは摩擦電荷が約−20〜約−70であるトナー、前記樹脂が約80重量%〜約98重量%の量で存在すると共に前記着色剤が約20重量%〜約25重量%の量で存在するトナー、トナーおよびキャリアからなる現像剤、電荷分光器で測定して単峰電荷分布を有する現像剤、帯電添加剤、ワックスまたはそれらの混合物を任意にさらに含有するトナー、樹脂と、着色剤と、ワックスなどの任意のトナー添加剤とを混合し、その後、被覆シリカおよび被覆金属酸化物なら

(4)

5

びに金属塩、脂肪酸の金属塩またはそれらの混合物と配合することを含むトナーの製造のための方法、樹脂粒子などの結合剤と、着色剤と、ある種のシリカ、チタニア、特に二酸化チタン（チタニア、 $\text{TiO}_2$ 、二酸化チタン）などの金属酸化物からなる表面添加剤とステアリン酸亜鉛などの脂肪酸の金属塩などのある種の導電補助剤と、からなるトナー、結合剤と、着色剤と、帯電添加剤などの任意の添加剤と、ある種のチタニアなどの表面添加剤と、ステアリン酸亜鉛などの導電補助剤と、からなり、前記表面添加剤は1つのシリカがデシルシランなどのアルキルシランで被覆されている幾つかのシリカの混合物からなるトナー組成物、結合剤と、着色剤と、第1の被覆シリカ、第2の被覆シリカおよび被覆金属酸化物からなる表面添加剤混合物と、からなるトナー、金属酸化物が二酸化チタンであるトナー、脂肪酸の金属塩をさらに含有するトナーに関する。

【0011】さらに、本発明の態様は、本願において説明されたトナーで画像を現像することを含む画像形成方法、本願において説明されたトナーおよび現像剤を含む画像形成装置、樹脂と、着色剤と、少なくとも2種、好ましくは2種の被覆シリカ、被覆金属酸化物および金属塩、脂肪酸の金属塩またはそれらの混合物からなる表面添加剤混合物と、からなるトナー、2種の被覆シリカが選択され、前記シリカが第1のシリカおよび第2の正に帯電しているシリカからなり、被覆金属酸化物対正に帯電している第2の被覆シリカの比値が約98:2~約20:80であるトナー、2種の被覆シリカが選択され、前記シリカが第1のシリカおよび第2の正に帯電しているシリカからなり、被覆金属酸化物対正に帯電している第2の被覆シリカの比値が約55:45~約40:60であるトナー、前記金属酸化物が二酸化チタンであるトナー、2種の被覆シリカが第1のシリカおよびオルガノポリシロキサンで被覆されている第2のシリカからなり、金属酸化物が二酸化チタンであるトナー、樹脂と、着色剤と、2種の被覆シリカ、被覆金属酸化物および金属塩、脂肪酸の金属塩またはそれらの混合物からなる表面添加剤混合物と、からなり、被覆金属酸化物対第2の被覆シリカの比値が約98:2~約20:80の範囲であるトナー、2種の被覆シリカが約25ナノメートル~約55ナノメートルの一次粒子サイズを有する第1のシリカ、および第2のシリカからなるトナー、第2のシリカまたは第1の被覆シリカ以外のシリカが相対的に正に帯電している、すなわち、例えば、被覆シリカを含んでおよび被覆シリカを含まずにトナー摩擦電荷を決定することにより測定される、トナー表面に対して正に帯電しているシリカであるトナー、2種のシリカの第1、第2または両方が約5ナノメートル~約25ナノメートルの一次粒子サイズを有する第1のシリカおよび第2のシリカからなるトナーに関する。

【0012】本発明のトナーのために選択される被覆シ

6

リカおよび被覆二酸化チタンの好ましい例は、キャリアに対して負に帯電しているデグッサ/日本アエロジル（DeGussa/Nippon Aerosil Corporation）から購入されるシリカNA50HS、キャリアに対して負に帯電しているキャボット（Cabot Corporation）から購入されるDTMSのシリカ、一次粒子サイズが約30ナノメートルで凝集サイズが約300ナノメートルであると共にデシルシランで被覆されたヒュームドシリカコアL90、一次粒子サイズが約25~約55ナノメートルで比表面積が約30~約50 $\text{m}^2/\text{g}$ であると共にデシルシランで表面処理されたSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500B（タイカ・コーポレーション（Tayca Corporation）から購入される）である処理チタニア、およびBET表面積が110 $\pm$ 20 $\text{m}^2/\text{g}$ である高疎水性ヒュームドシリカの表面上に両方が化学的に結合したアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリジメチルシロキサン単位またはセグメントを有するH2050EPシリカ（ワッカー（Wacker Chemie）から購入される）である、キャリア被膜に対して正に帯電しているシリカである。二酸化チタンに加えて金属酸化物のその他の例は、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化鉄および適するその他の知られている酸化物である。フェロ・コーポレーション（Ferro Corporation）から購入されるステアリン酸亜鉛などの脂肪酸の金属塩は、トナー表面添加剤として存在することが可能である。

【0013】本発明のトナー組成物は、ベルナー・フライデラー（Werner Fleiderer）から入手できるZSK40およびZSK53などのトナー押出装置内でスチレンポリマー、ポリエステルおよび類似の熱可塑性樹脂などの樹脂粒子、着色剤、ワックス、特に低分子量のワックス、および帯電改善添加剤または帯電添加剤の混合物を混合し、好ましくは熔融混合し、加熱し、生成されたトナー組成物を前記装置から取出すことにより製造することができる。冷却後、トナー組成物は、コールターカウンターによって測定される約25マイクロメートル未満、好ましくは約4~約12マイクロメートルの体積中央直径を有するトナー粒子を達成する目的のために、例えば、スターテバント（Sturtevant）超微粉砕機を利用する粉砕に供される。この超微粉砕機については米国特許第5,716,751号を参照すること。この特許の開示は本願に引用して援用する。その後、トナー組成物は、約5マイクロメートル未満のトナー粒子である微粉を除去する目的のために、例えば、Donaldson Model B分級機を利用して粒子集団別に（by population）分級することが可能である。その後、表面添加剤混合物およびその他の添加剤は、得られたトナーと共に配合す

(5)

7

ることによって添加される。

【0014】適するトナー結合剤の説明のための例には、トナー樹脂、特にポリエステル類、熱可塑性樹脂、ポリオレフィン類、ハーキュリーズーサンヨー (Hercules-Sanyo Inc.) から購入されるPSB-2700などのスチレンアクリレート類、スチレンメタクリレート類、スチレンブタジエン類、架橋スチレンポリマー類、エポキシ類、ポリウレタン類、ホモポリマーまたは2種以上のビニルモノマーのコポリマーを含むビニル樹脂、およびジカルボン酸とジフェノールを含むジオールとの高分子エステル化生成物が挙げられる。

【0015】1つのトナー樹脂として、ジカルボン酸とジフェノールを含むジオールとのエステル化生成物が選択される。これらの樹脂は、米国特許第3,590,000号において説明されている。その他の特定のトナー樹脂には、スチレン/メタクリレートコポリマー、スチレン/ブタジエンコポリマー、プリオライト (Priolites)、懸濁重合スチレンブタジエン (米国特許第4,558,108号を参照すること)、ビスフェノールAとプロピレンオキシドとの反応から得られるポリエステル樹脂、得られた生成物とフマル酸との後続の反応から得られるポリエステル樹脂、ジメチルテレフタレート、1,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオールおよびペンタエリトリールの反応から生じる分岐ポリエステル樹脂、反応性押出樹脂、特に米国特許第5,352,556号において説明されたような架橋している反応性押出ポリエステル、スチレンアクリレートおよびそれらの混合物が挙げられる。ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよびパラフィンワックスなどの、例えば、約1,000~約20,000の分子量 $M_w$ 重量平均分子量を有する任意のワックスも、定着装置ロール剥離剤としてトナー組成物中に、またはトナー組成物上に含めることが可能である。樹脂は十分な量であるが有効量、例えば、約50から約98重量%で存在する。

【0016】着色剤には、約1~約20重量%、好ましくは約2~約10重量%などの適する量で存在する顔料、染料、それらの混合物、染料の混合物および顔料の混合物などが挙げられる。着色剤の例は、REGAL 330 (登録商標) のようなカーボンブラック、Mobay磁鉄鉱MO8029 (商標)、MO8060 (商標) などの磁鉄鉱、コロンビア磁鉄鉱、MAPICO BLACKS (商標) および表面処理磁鉄鉱、Pfizer磁鉄鉱CB4799 (商標)、CB5300 (商標)、CB5600 (商標)、MCX6369 (商標) である。その他の着色剤は、(ピグメントレッド) PR 81:3、CI 45160:3のマゼンタ着色剤である。選択してもよいシアンの説明のための例には、CI 74160、CIピグメントブルーとしてカラーインデック

8

スにリストされた $\alpha$ -銅フタロシアニン顔料である銅テトラ (オクタデシルスルホンアミド) フタロシアニン、CI 69810、スペシャルブルーX-2137としてカラーインデックスにおいて識別されたアントラトレンブルー、およびスペシャルブルーX-2137などが挙げられる。選択してもよいイエローの説明のための例は、ジアリリドイエロー3、3-ジクロロベンジデンアセトアセタニリド、CI 12700、CIソルベントイエロー16としてカラーインデックスにおいて識別されたモノアゾ顔料、ホロンイエローSE/GLN、CI ディスパーズトイエロー33 2、5-ジメトキシ-4-スルホンアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアセタニリドとしてカラーインデックスにおいて識別されたニトロフェニルアミンスルホンアミド、パーマネントイエローFGL、PY 17、CI 21105、レッド、ブルー、グリーンなどの知られている適する染料、ピグメントブルー15:3、CI 74160、ピグメントレッド81:3、CI 45160:3およびピグメントイエロー17、CI 21105などである。例えば、米国特許第5,556,727号を参照すること。

【0017】磁鉄鉱には、MAPICO BLACK (商標) として市販されているものを含む酸化鉄 ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) の混合物が挙げられ、それらは約10重量%~約75重量%、好ましくは約30重量%~約55重量%の量などの種々の有効な量でトナー組成物中に存在する。

【0018】約1~約19重量%、好ましくは約1~約3重量%などの種々の有効な量で本願において示すような帯電添加剤、およびアライドケミカル (Allied Chemical and Petrolium Corporation) から市販されているポリプロピレンおよびポリエチレン、イーストマンケミカル (Eastman Chemical Products, Inc.) から市販されているEpolone N-15、サンヨーカセイ (Sanyo Kasei K.) から入手できる低重量平均分子量ポリプロピレンであるViscol 550-Pなどのワックスを本発明のトナー組成物中に含めることができる。市販の選択されるポリエチレンが約1,000~約1,500の分子量を有する一方で、市販の利用されているポリプロピレンは、約4,000~約7,000の分子量を有することが考えられる。本発明において有用なポリエチレンおよびポリプロピレン組成物の多くは、英国特許第1,442,835号において説明されている。ワックスは本発明のトナー組成物中に種々の量で存在することができるが、一般に、これらのワックスは約1重量%~約15重量%、好ましくは約2重量%~約10重量%の量でトナー組成物中に存在する。本発明のトナーは、本発明の実施形態において、ペトロライト (Petrolium

(6)

9

e Corporation) から入手できる UNILINS (登録商標) などの高分子アルコールを含有することも可能である。米国特許第 4, 883, 736 号を参照すること。

【0019】現像剤は、表面上で添加剤としてのシリカ、チタニアおよびステアリン酸亜鉛のような脂肪酸の金属塩の混合物とキャリア粒子とを含有する前述したトナーを含む。現像剤組成物は、スチールおよびフェライトなどの、被覆キャリアを含め知られているキャリア粒子と、例えば、約 2 重量%～約 8 重量%のトナー濃度のトナーとを混合することにより製造することができる。キャリア粒子については米国特許第 4, 937, 166 号および第 4, 935, 326 号を参照すること。キャリアは、第 4, 937, 166 号特許および第 4, 935, 326 号特許において説明されたもの、およびその他の知られた被膜などの、キャリア上に被膜を含むことが可能である。単一の被膜ポリマーまたは複数のポリマーの混合物を選択することができる。さらに、ポリマー被膜または複数の被膜は、例えば、約 10～約 70 重量%、好ましくは約 20～約 50 重量%の量でカーボンブラックなどの導電性成分を被膜中に含有することが可能である。被膜の特定の例は、フルオロカーボンポリマー、アクリレートポリマー、メタクリレートポリマー、シリコンポリマーおよびポリウレタンなどである。

【0020】画像形成方法も本発明のトナーで考慮されている。これについては、例えば、本願で挙げた多くの特許および米国特許第 4, 868, 600 号、第 4, 585, 884 号、第 4, 584, 253 号、第 4, 563, 408 号および第 4, 265, 990 号を参照すること。

【0021】

【実施例】実施例 I. プロポキシ化ビスフェノール A とフマル酸を重縮合反応して Resapol HT と呼ばれる直鎖ポリエステルを生成させることにより、トナー、すなわち、トナー樹脂を製造した。Resapol HT を選択し、それに十分な量の過酸化ベンゾイルを押出機内で添加して、約 30 重量%ゲルの高ゲル濃度を有する架橋ポリエステルを生成させることにより、第 2 のポリエステルを製造した。米国特許第 5, 376, 494 号、第 5, 395, 723 号、第 5, 401, 602 号、第 5, 352, 556 号および第 5, 227, 460 号、更に詳しくは米国特許第 5, 376, 494 号特許のポリエステルを参照すること。これら各特許の開示は全体として本願に引用して援用する。

【0022】第 2 のステップにおいて、上述した樹脂 Resapol HT 75 重量部と、上述した 30 重量%ゲルポリエステル 14 重量部と、高品質顔料分散液を得るために洗い流すことによりサンケミカル (Sun Chemical) で製造された P. B. 15:3 銅フタロシアニン (CI 74160) 30 重量%と Resapo

10

1 HT 70 重量%の混合物である Sun Blue Flush 11 重量部とを合わせて配合し、ZSK-40 押出機内で押出した。その後、押出された配合物を噴射し分級して、レイソン・セル (Layson Cell) で測定して約 7.3  $\mu$ m のトナー粒子サイズを有するシアントナー (96.7 重量%樹脂および 3.3 重量% P. B. 15:3) を生成させた。最終シアントナーは約 5 重量%のゲル濃度を有していた。

【0023】第 3 のステップにおいて、デグッサ/日本アエロジル (DeGussa/Nippon Aerosil Corporation) から購入した NA50HS シリカ 3.5 重量%と、一次粒子サイズが約 25～約 55 ナノメートル、より具体的には、実施例全体にわたって 40 ナノメートルで比表面積が約 30～約 50  $\text{m}^2/\text{g}$ 、より具体的には、実施例全体にわたって 40  $\text{m}^2/\text{g}$  であると共にデシルシランで表面処理された結晶性二酸化チタンコア MT500B からなる SMT5103 (タイカ・コーポレーション (Tayca Corporation) から購入したもの) 1.4 重量%と、 $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より具体的には、実施例全体にわたって  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 表面積を有する疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合されたアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリジメチルシロキサン単位を有する H2050EP シリカ (S1O2) (ワッカー (Wacker Chemie) から購入したもの) 0.6 重量%と、フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation) から購入したステアリン酸亜鉛 L0.3 重量%とを上述したシアントナーと混合することによりトナー配合物を製造した。得られたトナーには、負に帯電している表面添加剤 NA50HS 3.5%、および 2 種の添加剤 SMT5103/H2050EP の比が 70/30 である正に帯電している外部添加剤 SMT5103 および H2050EP 2.0% が表面上に被覆されていた。2,360 rpm において 4 分の配合時間にわたり 10 リットルヘンシェル垂直ブレンダーを用いて混合を達成した。

【0024】ポリ (DIAEMA-co-MMA) (92%/8%モノマー比) 15.0 重量%と、架橋ポリエステル/ポリウレタンポリマー (ピーピージー (PPG Industries) から購入した Envirocon PCU10101) 72.25 重量%と導電性カーボンブラック (コロンビアン・ケミカル (Columbian Chemical) から購入した Conductex SC Ultra) 12.75 重量%とのポリマー複合材 1.0%塗布量で被覆された 77 ミクロン体積中央値直径の噴霧スチールコアからなるキャリア (ヘガネス (Hoeganaes) から購入したもの) 100 部と前述した通り製造し配合されたトナー 4 部とを混合することにより現像剤を製造した。米国特許出願第 140, 437 号、第 140, 524 号、第 140,

(7)

11

594号、第140、439号および第140、998号を参照すること。これら各特許の開示は全体として本願に引用して援用する。

【0025】この現像剤の混合特性を以下の手順により特性分析した。ペイントシェーカー (Red Devil 5400、600~650rpmの間で運転するように改造されたもの) 内で90分にわたり現像剤を激しく混合した。このプロセスは、方法全体を通して少ないトナーにおいて電子写真ハウジング環境内に投入された機械的エネルギーと同等のトナー粒子に投入された機械的なエネルギーを模擬していると考えられる。90分後、摩擦電荷は-28、0マイクロクーロン/グラムであった。90分の熟成 (aging) の終わりに、2%の新しいトナーを現像剤に添加し、現像剤中の全トナー濃度を6%にした。その後、15秒、30秒、60秒、120秒および300秒 (累積混合時間) の時間にわたって、現像剤をペイントシェーカーでさらに混合した。これらの各混合時間の終わりに、電荷分光器を用いて現像剤の電荷分布のスペクトルを得た。米国特許第4、375、673号を参照すること。これらの現像剤に対する電荷スペクトルは、トナー径 (x-軸) で除したトナー電荷に対してプロットした粒子数 (y-軸) として表現された時に1個以上のピークからなり、粒子数最大値 (複数を含む) における径により除したトナー電荷 ( $Q/d$  と呼ぶ) 値 (複数を含む) は現像剤を特徴付けるように機能した。多くの場合、電荷スペクトルは2個の異なるピークからなっていた。一方は現像剤中で90分にわたり激しく熟成されたトナー (既存トナーと呼ぶ) に対するピークであり、他方は静かに混合する前に現像剤に添加されたトナー (新規トナーと呼ぶ) に対するピークであった。この場合、混合の品質の基準は、ペイントシェーク混合時間 (15~300秒) にわたって平均されたピーク分離 (既存ピーク-新規ピーク、 $\Delta Q/d$  と呼ぶ) であった。正の平均  $\Delta Q/d$  は、新規トナーが既存トナーよりも高い  $Q/d$  をもつことを示し、電荷抜けと呼ばれる現象であるのに対して、負の  $\Delta Q/d$  は、既存トナーが新規トナーよりも高い  $Q/d$  値をもつことを示し、緩慢混合と呼ばれる現象であった。最適条件は、15~300秒のすべての混合時間において既存と新規のトナーピークの間に分離が存在しなかった (単峰分布) ゼロ  $\Delta Q/d$  であった。この実施例におけるこの現像剤は、0、1フェムトクーロン/マイクロメートルの平均  $\Delta Q/d$  の値を生じ、極めて低いレベルのトナー電荷抜けを示した。

【0026】この現像剤の混合特性を電子写真現像剤ハウジング内で特性分析した。試験装置品は、放電面 (discharged area) 現像のみで運転するためにトリレベル (tri-level) 電子写真から改造され、ハイブリッドスカベンジレス現像サブシステムを用いる4890プリンターに基づいていた。米国特許

12

第4、868、600号 (および場合によって第4、459、009号、第4、618、241号、第4、505、573号、第4、764、841号、第5、031、570号) を参照すること。電荷抜けまたは緩慢混合のいずれにしても、トナー混合問題の発生に対する応力条件は、ページの2%の最小プリント面被覆率 (coverage) および現像剤へのトナーの最小添加において現像剤が7、500コピーに対して作用した後に起きた。それは、ページの50%の高プリント面被覆率への移行が現像剤へのトナーの突然の高流入に加えてその時点で起きる、ペイントシェーカー内で上述のように行われた激しい混合と同等の条件であった。2%面被覆率の終わりに、摩擦電荷は-20、3マイクロクーロン/グラムであった。平均  $\Delta Q/d$  は、この移行中およびこの移行直後 (100~500プリント) にゼロであった。すなわち、すべての電荷スペクトルが単峰であった。より重要なことは、電荷抜け又は緩慢混合のいずれにしても、劣った混合特性に付随した低い (または負の)  $Q/d$  値を有するトナーの結果に起因したこの期間中に製作されたプリント上でのバックグラウンドの増加がなかったことである。

【0027】比較例1。

電荷抜けを示すトナー: トナーを実施例Iの方法と同じ方法で製造した。但し、以下の点で方法は異なっていた。プロセスの第3のステップにおいて、デグッサ/日本アエロジル (DeGussa/Nippon Aerosil Corporation) から購入したNA50HSシリカ2、5重量%と、一次粒子サイズが約25~約5.5ナノメートルで比表面積が約3.0~約5.0  $m^2/g$  であると共にデシルシランで表面処理されたSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500B (タイカ・コーポレーション (Tayca Corporation) から購入したもの) 2、0重量%と、 $110 \pm 20 m^2/g$  のBET表面積を有する高疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合されたアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリジメチルシロキサン単位を有するワッカー (Wacker Chemie) から購入したH2050EPシリカ0、0重量%と、フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation) から購入したステアリン酸亜鉛0、3重量%とを上述したシアントナーと混合することによりトナー配合物を製造した。従って、全体的なこのトナーには、負に帯電している表面添加剤NA50HS2、5%、および2種の添加剤SMT5103/H2050EPの比が100/0である正に帯電している外部添加剤SMT5103およびH2050EP2、0%が表面上に被覆されていた。実施例Iの条件と同じ条件を用いて混合を達成した。

【0028】ポリ (DIAEMA-co-MMA) (84% / 16% モノマー比) 25、0重量%と、架橋ポリ

(8)

13

エステル/ポリウレタンポリマー（ビービージー（PPG Industries）から購入したEnvirocron PCU10101）60重量%と導電性カーボンブラック（コロンビアン・ケミカル（Columbian Chemical）から購入したConductex SC Ultra）15重量%とからなっていたポリマー複合材1.0%塗布量で被覆された77ミクロン体積中央値直径の噴霧スチールコアからなるキャリア（ヘガネス（Hoeganaes）から購入したもの）100部と配合されたトナー4部とを混合することにより現像剤を製造した。米国特許出願第140,437号、第140,524号、第140,594号、第140,439号および第140,998号を参照すること。これら各特許の開示は全体として本願に引用して援用する。

【0029】この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載した手順により特性分析した。ペイントシェーキングから90分後、摩擦電荷は-40.0マイクロクーロン/グラムであった。この比較例のこの現像剤は、1.6フェムトクーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じ、極めて高いレベルのトナー電荷抜けを示した。新しく添加したトナーは、(-1.5)フェムトクーロン/マイクロメートルの全くの負電荷をもっていた一方で、既存のトナーは、(+0.1)フェムトクーロン/マイクロメートルの正電荷をもっていた。これらの双峰電荷分布は、極度に高い修正誤り信号トナー（サイズが3~15マイクロメートルの間のトナー%、正極性、すなわち、誤り信号極性）および修正低電荷トナー（(-0.1)フェムトクーロン/マイクロメートルより大きい電荷をもったサイズが約3~約15マイクロメートルの間のトナー%）を生じさせた。この実施例において、修正誤り信号は抜き取ったトナー粒子集団の46%に達し、修正低電荷は抜き取ったトナー粒子集団の59%に達した。本願において記載された電子写真現像剤ハウジングにおいて、類似レベルの電荷抜けを示す現像剤の評価は、2%面被覆率から50%面被覆率の転移後にプリント上に激しい機械の汚れとバックグラウンドを示した。

【0030】比較例2.

緩慢混合を示すトナー：トナーを実施例Iの方法と同じ方法で製造した。但し、以下の点で方法は異なっていた。プロセスの第3のステップにおいて、一次粒子サイズが約30ナノメートルで凝集サイズが約300ナノメートルであると共にデシルシランで被覆されたヒュームドシリカコアL90（キャボット（Cabot Corporation）から購入したもの）4.5重量%と、一次粒子サイズが約25~約55ナノメートルで比表面積が約30~約50m<sup>2</sup>/gであると共にデシルシランで表面処理されたSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500B（タイカ・コーポレーション（Tayc

14

a Corporation）から購入したもの）0.0重量%と、110±20m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する高疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合されたアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリジメチルシロキサン単位を有するH2050EPシリカ（ワッカー（Wacker Chemie）から購入したもの）2.0重量%と、フェロ・コーポレーション（Ferro Corporation）から購入したステアリン酸亜鉛L0.3重量%とを上述したシアントナーと混合することによりトナー配合物を製造した。従って、このトナーには、負に帯電している表面添加剤DTMS4.5%、および2種の添加剤SMT5103/H2050EPの比が0/100であった正に帯電している外部添加剤SMT5103およびH2050EP2.0%が表面上に被覆されていた。実施例Iの条件と同じ条件を用いて混合を達成した。

【0031】架橋ポリエステル/ポリウレタンポリマー（ビービージー（PPG Industries）から購入したEnvirocron PCU10101）

1.0%塗布量で被覆された77ミクロン体積中央値直径の噴霧スチールコアからなるキャリア（ヘガネス（Hoeganaes）から購入したもの）100部と配合されたトナー4部とを混合することにより現像剤を製造した。米国特許出願第140,437号、第140,524号、第140,594号、第140,439号および第140,998号を参照すること。これら各特許の開示は全体として本願に引用して援用する。

【0032】この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載した手順により特性分析した。ペイントシェーキングから90分後、摩擦電荷は-11.2マイクロクーロン/グラムであった。この比較例のこの現像剤は、-0.75フェムトクーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じ、極めて高いレベルのトナー緩慢混合を示した。新規トナーは、90分にわたり混合されていた現像剤に添加すると、(+3.4)フェムトクーロン/マイクロメートルの正電荷（誤り信号）をもっていた（既存トナーと反対の極性）。新規トナーは、(-0.41)フェムトクーロン/マイクロメートルの平均負電荷をもっていた既存トナーと同じ極性に帯電させるために5分を超えるペイントシェーキング時間を要した。こうした双峰電荷分布は、高い修正誤り信号および修正低電荷（この実施例において、それぞれ40%および46%程度に高い）を生じさせた。実施例Iにおいて記載された電子写真現像剤ハウジングにおいて、類似レベルの緩慢混合を示した現像剤の評価は、50%面被覆率において激しい機械の汚れとバックグラウンドを示した。

【0033】実施例II. トナーを実施例Iの方法と同じ方法で製造した。但し、以下の点で方法は異なっていた。トナーを製造するプロセスの第2のステップにおい



(9)

15

て、上述した樹脂 Resapol HT 55、34重量部と、上述した30重量%ゲルポリエステル17.99重量部と、P. Y. 17 (CI 21105) 30重量%と高品質顔料分散液を得るために洗い流すことによりサンケミカル (Sun Chemical) で製造された Resapol HT 70 重量%の混合物である Sun Resin Bond Flush Yellow 26、67重量部とを合わせて配合し、ZSK-40押出機内で押出した。その後、押出された配合物を噴射し分級して、レイソン・セル (Layson Cell) で測定して約7.3 $\mu$ mのトナー粒子サイズを有するイエロートナー (92重量%樹脂および8重量% P. Y. 17) を生成させた。最終イエロートナーは約5重量%のゲル濃度を有していた。

【0034】トナーを製造するプロセスの第3のステップにおいて、デグッサ/日本アエロジル (DeGussa/Nippon Aerosil Corporation) から購入したNA50HSシリカ3.5重量%と、一次粒子サイズが約25~約55ナノメートルで比表面積が約30~約50m<sup>2</sup>/gであると共にデシルシランで表面処理されたSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500B (タイカ・コーポレーション (Tayca Corporation) から購入したもの) 1.4重量%と、110 $\pm$ 20m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する高疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合されたアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリジメチルシロキサン単位を有するH2050EPシリカ (ワッカー (Wacker Chemie) から購入したもの) 0.6重量%と、フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation) からのステアリン酸亜鉛L0.3重量%とを上述したイエロートナーと混合することによりトナー配合物を製造した。従って、全体的なこのトナーには、負に帯電している表面添加剤NA50HS3.5%、および2種の添加剤SMT5103/H2050EPの比が70/30であった正に帯電している外部添加剤SMT5103およびH2050EP2.0%が表面上に被覆されて含まれていた。実施例Iの条件と同じ条件を用いて混合を達成した。

【0035】実施例Iのキャリアと同じキャリア100部と配合されたトナー4部とを混合することにより現像剤を製造した。この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載された手順により特性分析した。ペイントシェーキングから90分後、摩擦電荷は-36.2マイクロクーロン/グラムであった。この現像剤は、0フェムトクーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じ、優れた混合性能を示した。新しく添加したトナーおよび同じQ/d値に帯電された既存トナーは、検査された全時間 (15秒~5分ペイントシェーカー) において単峰電荷分布をもっていた。実施例Iのようにこの現像

16

剤の混合特性を電子写真現像剤ハウジング内で特性分析した。2%面被覆率が終了すると、トナー摩擦電荷は、-30.7マイクロクーロン/グラムであった。平均デルタQ/dは、ページの50%の高プリント面被覆率に転移中および転移直後 (100~500プリント) に0 (単峰分布) であった。より重要なことは、劣った混合特性に付随した低い (または負の) Q/d値を有するトナーの結果に起因したこの期間中に製作されたプリント上でのバックグラウンドの増加がなかったことである。

【0036】実施例III。トナーを実施例Iの方法と同じ方法で製造した。但し、以下の点で方法は異なっていた。トナーを製造するプロセスの第3のステップにおいて、一次粒子サイズが約30ナノメートルで凝集サイズが約300ナノメートルであると共にデシルシランで表面処理されたヒュームドシリカコアL90 (キャボット (Cabot Corporation) から購入したもの) 4.0重量%、一次粒子サイズが約25~約55ナノメートルで比表面積が約30~約50m<sup>2</sup>/gであると共にデシルシランで表面処理されたSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500B (タイカ・コーポレーション (Tayca Corporation) から購入したもの) 1.88重量%と、110 $\pm$ 20m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する高疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合 (化学的に) されたアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリジメチルシロキサン単位を有するH2050EPシリカ (ワッカー (Wacker Chemie) から購入したもの) 0.63重量%と、フェロ・コーポレーション (Ferro Corporation) からのステアリン酸亜鉛L0.3重量%とを実施例Iからのシアントナーと混合することによりトナー配合物を製造した。従って、全体的なこのトナーには、負に帯電している表面添加剤DTMS4%、および2種の添加剤SMT5103/H2050EPの比が75/25であった正に帯電している外部添加剤SMT5103およびH2050EP2.0%が表面上に被覆されていた。実施例Iの条件と同じ条件を用いて混合を達成した。

【0037】ポリ (DIAEMA-co-MMA) (92%/8%モノマー比) 20.0重量%と、架橋ポリエステル/ポリウレタンポリマー (ピーピージー (PPG Industries) から購入したEnvirocon PCU10101) 68重量%と導電性カーボンブラック (コロンビアン・ケミカル (Columbian Chemical) から購入したConductex SC Ultra) 12.0重量%とからなるポリマー複合材1.0%塗布量で被覆された77ミクロン体積中央径の噴霧スチールコアからなるキャリア (ヘガネス (Hoeegannes) から購入したもの) 100部と配合されたトナー4部とを混合することにより現像剤を製造した。米国特許出願第140,437

(10)

17

号、第140, 524号、第140, 594号、第140, 439号および第140, 998号を参照すること。これら各特許の開示は全体として本願に引用して援用する。

【0038】この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載した手順により特性分析した。ペイントシェイキングから90分後、摩擦電荷は-26.1マイクロクーロン/グラムであった。この現像剤は、-0.03フェムトクーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じ、混合がほんの若干緩慢な優れた混合性能を示した。実施例Iのようにこの現像剤の混合特性を電子写真現像剤ハウジング内で特性分析した。2%面被覆率の終わりに、摩擦電荷は、-26.4マイクロクーロン/グラムであった。平均デルタQ/dは、ページの50%の高プリント面被覆率に転移中および転移直後(100~500プリント)に-0.01(ほんの若干緩慢な混合)であった。すなわち、極めて低いレベルの緩慢混合がこの試験における電子写真現像剤ハウジング内で観察された。しかし、劣った混合特性に付随した低い(または負の)Q/d値を有するトナーの結果に起因したこの期間中に製作されたプリント上でのバックグラウンドの増加がなかった。

【0039】実施例IV。トナーを実施例Iの方法と同じ方法で製造した。但し、以下の点で方法は異なっていた。トナーを製造するプロセスの第3のステップにおいて、デグッサ/日本アエロジル(DeGussa/Nippon Aerosil Corporation)から購入したNA50HSシリカ4.0重量%と、一次粒子サイズが約25~約5.5ナノメートルで比表面積が約30~約50m<sup>2</sup>/gであると共にデシルシランで表面処理されたSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500B(タイカ・コーポレーション(Tayca Corporation)から購入したもの)1.88重量%と、110±20m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する高疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合されたアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリジメチルシロキサン単位を有するH2050EPシリカ(ワッカー(Wacker Chemie)から購入したもの)0.62重量%と、フェロ・コーポレーション(Ferro Corporation)からのステアリン酸亜鉛L0.3重量%とを上述したシアントナーと混合することによりトナー配合物を製造した。従って、全体的なこのトナーには、負に帯電している表面添加剤NA50HS4%、および2種の添加剤SMT5103/H2050EPの比が75/25である正に帯電している外部添加剤SMT5103およびH2050EP2.0%が表面上に被覆されていた。実施例Iの条件と同じ条件を用いて混合を達成した。

【0040】実施例IIIのキャリアと同じキャリア100部と配合されたトナー4部とを混合することにより

18

現像剤を製造した。この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載された手順により特性分析した。ペイントシェイキングから90分後、摩擦電荷は-23.1マイクロクーロン/グラムであった。この現像剤は、0.01フェムトクーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じ、優れた混合性能を示した。類似の電荷分布を有する現像剤が、電子写真現像剤ハウジング内で特性分析された時に機能が優れていたため、この現像剤は同様に許容できる性能を有することが期待される。

【0041】実施例V。トナーを実施例Iの方法と同じ方法で製造した。但し、以下の点で方法は異なっていた。トナーを製造するプロセスの第3のステップにおいて、デグッサ/日本アエロジル(DeGussa/Nippon Aerosil Corporation)から購入したNA50HSシリカ3.5重量%と、一次粒子サイズが約25~約55ナノメートルで比表面積が約30~約50m<sup>2</sup>/gであると共にデシルシランで表面処理されたSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500B(タイカ・コーポレーション(Tayca Corporation)から購入したもの)1.8重量%と、110±20m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する高疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合されたアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリジメチルシロキサン単位を有するH2050EPシリカ(ワッカー(Wacker Chemie)から購入したもの)0.2重量%と、フェロ・コーポレーション(Ferro Corporation)からのステアリン酸亜鉛L0.3重量%とを上述したシアントナーと混合することによりトナー配合物を製造した。従って、全体的なこのトナーには、負に帯電している表面添加剤NA50HS3.5%、および2種の添加剤SMT5103/H2050EPの比が90/10である正に帯電している外部添加剤SMT5103およびH2050EP2.0%が表面上に被覆されていた。実施例Iの条件と同じ条件を用いて混合を達成した。

【0042】架橋ポリエステル/ポリウレタンポリマー(ビーピージー(PPG Industries)から購入したEnvirocron PCU10101)0.3%塗布量で被覆された77ミクロン体積中央値直径の噴霧スチールコアからなるキャリア(ヘガネス(Hoeganaes)から購入したもの)100部と配合されたトナー4部とを混合することにより現像剤を製造した。米国特許出願第140, 437号、第140, 524号、第140, 594号、第140, 439号および第140, 998号を参照すること。これら各特許の開示は全体として本願に引用して援用する。

【0043】この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載した手順により特性分析した。ペイントシェイキングから90分後、摩擦電荷は-36.5マイクロクーロン/グラムであった。この現像剤は、0.07フェムト

(11)

19

クーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じ、優れた混合性能を示した。2分のペイントシェーキングから単峰電荷分布が生じる迅速混合が存在した。5分のペイントシェーキング後、若干の電荷抜けは明らかであった。類似の電荷分布を有する現像剤は、電子写真現像剤ハウジング内で特性分析された時に機能が優れていた。

【0044】実施例VI。トナーを実施例Vの方法と同じ方法で製造した。架橋ポリエステル/ポリウレタンポリマー（ピーピージー（PPG Industries）から購入したEnvirocron PCU10101）0.4%塗布量で被覆された77ミクロン体積中央値直径の噴霧スチールコアからなるキャリア（ヘガネス（Hoeganaes）から購入したもの）100部と配合されたトナー4部とを混合することにより現像剤を製造した。米国特許出願第140,437号、第140,524号、第140,594号、第140,439号および第140,998号を参照すること。これら各特許の開示は全体として本願に引用して援用する。

【0045】この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載した手順により特性分析した。ペイントシェーキングから90分後、摩擦電荷は-24.0マイクロクーロン/グラムであった。この現像剤は、0.03フェムトクーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じ、優れた混合性能を示した。2分のペイントシェーキングから単峰電荷分布が生じる迅速混合であった。5分のペイントシェーキング後、若干の電荷抜けは明らかであった。類似の電荷分布を有する現像剤は、電子写真現像剤ハウジング内で特性分析された時に機能が優れていた。

【0046】実施例VII。トナーを実施例IIの方法と同じ方法で製造した。ポリメチルメタクリレートポリマー（総研化学（Soken Chemical）から購入したもの）1.0%塗布量で被覆された77ミクロン体積中央値直径の噴霧スチールコアからなるキャリア（ヘガネス（Hoeganaes）から購入したもの）100部と配合されたトナー4部とを混合することにより現像剤を製造した。この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載した手順により特性分析した。ペイントシェーキングから90分後、摩擦電荷は-49.1マイクロクーロン/グラムであった。この現像剤は、0フェムトクーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じ、優れた混合性能を示した。類似の電荷分布を有する現像剤は、電子写真現像剤ハウジング内で特性分析された時に機能が優れていた。

【0047】実施例VIII。トナーを実施例Iの方法と同じ方法で製造した。但し、以下の点で方法は異なっていた。プロセスの第2のステップにおいて、上述した樹脂Resapol HT56.77重量部と、上述した30重量%ゲルポリエステル16.56重量部と、P.

20

Y. 17 (CI21105) 30重量%と高品質顔料分散液を得るために洗い流すことによりサンケミカル（Sun Chemical）で製造されたResapol HT70重量%との混合物であるSun Resin Bond Flush Yellow 26.67重量部とを合わせて配合し、ZSK-40押出機内で押出した。その後、押出された配合物を噴射し分級して、レイソン・セル（Layson Cell）で測定して約7.3μmのトナー粒子サイズを有するイエロートナー（92重量%樹脂および8重量%P. Y. 17）を生成させた。最終イエロートナーは5重量%のゲル濃度を有していた。

【0048】トナーを製造するプロセスの第3のステップにおいて、一次粒子サイズが約30ナノメートルで凝集サイズが約300ナノメートルであると共にデシルシランで被覆されたヒュームドシリカコアL90（キャボット（Cabot Corporation）から購入したもの）4.5重量%と、一次粒子サイズが約25〜約55ナノメートルで比表面積が約30〜約50m<sup>2</sup>/gであると共にデシルシランで表面処理されたSMT5103結晶性二酸化チタンコアMT500B（タिका・コーポレーション（Tayca Corporation）から購入したもの）2.7重量%と、110±20m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有する高疎水性ヒュームドシリカの表面上に化学的に結合されたアミノ官能基/アンモニウム官能基と合わせてポリメチルシロキサン単位を有するH2050EPシリカ（ワッカー（Wacker Chemie）から購入したもの）0.3重量%と、フェロ・コーポレーション（Ferro Corporation）からのステアリン酸亜鉛L0.3重量%とを上述したイエロートナーと混合することによりトナー配合物を製造した。従って、全体的なこのトナーには、負に帯電している表面添加剤NA50HS4.5%、および2種の添加剤SMT5103/H2050EPの比が90/10である正に帯電している外部添加剤SMT5103およびH2050EP3.0%が表面上に被覆されていた。実施例Iの条件と同じ条件を用いて混合を達成した。

【0049】ポリメチルメタクリレートポリマー（総研化学（Soken Chemical）から購入したもの）1.0%塗布量で被覆された77ミクロン体積中央値直径の噴霧スチールコアからなるキャリア（ヘガネス（Hoeganaes）から購入したもの）100部と配合されたトナー4部とを混合することにより現像剤を製造した。この現像剤の混合特性を実施例Iにおいて記載した手順により特性分析した。ペイントシェーキングから90分後、摩擦電荷は-41.8マイクロクーロン/グラムであった。この現像剤は、0.12フェムトクーロン/マイクロメートルの平均デルタQ/d値を生じた。電荷分布は、迅速混合および極く少量の電荷抜けを

(12)

21

示す。実施例 I のようにこの現像剤の混合特性を電子写真現像剤ハウジング内で特性分析した。2%面被覆率の終わりに、摩擦電荷は、 $-46,0$  マイクロクーロン/グラムであった。平均デルタ  $Q/d$  は、ページの 50% の高プリント面被覆率に転移中および転移直後 (約 100 ~ 約 500 プリント) に  $0,07$  フェムトクーロン/

22

マイクロメートルであった。電荷分布は単峰で狭かった。より重要なことは、劣った混合特性に付随した低い (または負の)  $Q/d$  値を有するトナーの結果に起因したこの期間中に製作されたプリント上でのバックグラウンドの増加がなかったことである。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 ケー デリク ヘンダーソン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ  
スター オーク レーン 181  
(72) 発明者 エイミー エル スタンブ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ  
スター ガナド ロード 72  
(72) 発明者 スコット エム サイレンス  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 フェア  
ポート ネルソン ストリート 42

(72) 発明者 ウィリアム エイチ ホーレンボー ジュ  
ニア  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ  
スター モーリング ライン ドライブ  
48  
(72) 発明者 エドワード ジェイ ガットマン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェブ  
スター マリナー サークル 728  
(72) 発明者 バーナード グラッシュキン  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ベ  
ッドフォード エルムブルック ロード  
23  
(72) 発明者 ジョン ジー ルーランド  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ  
スター ペンフィールド ロード 1013

整理番号 J0095383  
発送番号 331319  
発送日 平成18年 8月 2日

## 拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願2003-009905
起案日	平成18年 7月26日
特許庁審査官	江口 州志 3492 2H00
特許出願人代理人	内田 亘彦 (外 5名) 様
適用条文	第36条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

### 理 由

この出願は、発明の詳細な説明の記載について下記の点で、特許法第36条第4項第1号に規定する要件を満たしていない。

### 記

#### 備考：

本願明細書の【0056】には、負帯電性シリカ微粒子の疎水化処理法において、表面処理剤としてアミノシランまたはアミノ変性シリコンオイルを用いることが記載されているが、当該技術常識では、これらの表面処理剤は正帯電性を付与するために使用されるものである（例えば、特開2000-267337号公報の【0046】～【0047】及び特開2002-287419号公報の【0022】等を参照のこと）。してみれば、負帯電性シリカ微粒子をアミノシランまたはアミノ変性シリコンオイル等によって疎水化処理した場合には、シリカ微粒子の帯電性が大きく変化するものと考えられ、これらの表面処理剤によって疎水化処理された負帯電性シリカ微粒子を外添したトナーが本願発明の効果を奏するものなのか否かが不明である。

よって、この出願の発明の詳細な説明は、当業者が請求項1～8に係る発明を実施することができる程度に明確かつ十分に記載されたものでない。

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第1部 応用光学 江口 州志

TEL: 03 (3581) 1101 内線 3229～3231

FAX: 03 (3501) 0478 (Faxを使用する場合は、事前にご連絡下さい。

### 先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野     IPC   G03G9/08  
                              G03G9/087  
                              G03G9/097

・先行技術文献     特開2000-267337号公報  
                              特開2001-22119号公報  
                              特開2001-100452号公報  
                              特開平3-116054号公報  
                              特開2000-267357号公報  
                              特開2000-181118号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**